

512,040

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
30. Oktober 2003 (30.10.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 03/089144 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation⁷: **B03D 1/01**, 1/008
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP03/03592
- (22) Internationales Anmeldedatum:
7. März 2003 (07.03.2003)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität:
102 17 693.0 20. April 2002 (20.04.2002) DE
- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von
US): **CLARIANT GMBH** [DE/DE]; Brüningstrasse 50,
65929 Frankfurt (DE).
- (72) Erfinder; und
(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **PEDAIN, Klaus**,
Ulrich [DE/DE]; Hauptstrasse 14, 63128 Steinberg (DE).
RAU, Tobias [DE/DE]; An der Hechtsheimer Höhe 4c,
55130 Mainz (DE).
- (74) Anwalt: **MIKULECKY, Klaus**; Clariant Service GmbH,
Patente, Marken, Lizenzen, Am Unisys-Park 1, 65843
Sulzbach (DE).
- (81) Bestimmungsstaaten (national): BY, CA, RU, US.
- Veröffentlicht:
— mit internationalem Recherchenbericht
- Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der
PCT-Gazette verwiesen.



WO 03/089144 A1

(54) Title: USE OF FATTY AMINE SALTS IN CONJUNCTION WITH FATTY ACIDS AS AUXILIARY AGENTS FOR THE
FLOTATION OF POTASSIUM SALTS (SYLVINITE)

(54) Bezeichnung: VERWENDUNG VON FETTAMINSALZEN IN KOMBINATION MIT FETTSÄUREN ALS HILFSMITTEL
FÜR DIE FLOTATION VON KALISALZEN (SYLVINIT)

(57) Abstract: The invention relates to a composition that is effective for use as a flotation auxiliary agent, containing: A) at least
one compound of formula $[R^1 - NH_3]^+ X^-$, wherein R^1 represents a C_8 to C_{22} alkyl radical and X^- represents an anion, and; B) a
branched fatty acid having a chain length of between 8 and 22 C atoms.

(57) Zusammenfassung: Gegenstand der Erfindung ist eine Zusammensetzung, wirksam als Flotationshilfsmittel, enthaltend A)
mindestens eine Verbindung der Formel $[R^1 - NH_3]^+ X^-$, worin R^1 für einen C_8 - bis C_{22} -Alkylrest und X^- für ein Anion steht, und B)
eine verzweigte Fettsäure mit einer Kettenlänge von 8 bis 22 C-Atomen.

Beschreibung

Verwendung von Fettaminsalzen in Kombination mit Fettsäuren als Hilfsmittel für die Flotation von Kalisalzen (Sylvinit)

5

Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung von Aminsalzen in Kombination mit Fettsäuren als Flotationshilfsmittel bei der Gewinnung von Sylvinit, sowie ein entsprechendes Hilfsmittel.

- 10 Bei der Gewinnung von Sylvinit aus Kalirohsalzen, die beispielsweise in Deutschland, Weißrussland, GUS, Canada und in den Vereinigten Staaten von Amerika auftreten, ist es in manchen Fällen erforderlich, fremde Mineralien, wie Tone, Dolomit, Anhydrid, Hematit und andere Materialien, vorzugsweise vor der Flotationstrennung von Sylvinit von anderen Kalirohsalz-Komponenten zu
- 15 entfernen. Die Entfernung fremder Materialien, die üblicherweise als Trübungen (slimes) oder unlösliche Teile bezeichnet werden, wird durch Flotation durchgeführt. Bei Flotationsverfahren wird eine Rohsalzpulpe üblicherweise zuerst einer Reinigungsoperation (scrubbing operation) unterworfen, um die unlöslichen Teile freizusetzen, die nachfolgend als unlösliche Teile bezeichnet werden, und
- 20 die gereinigte Rohsalzpulpe wird sodann mit einem oder mehreren Reagentien, welche die Entfernung der unlöslichen Teile fördern, konditioniert. Die konditionierte Pulpe wird einer Schaumaufbereitung unterworfen, wodurch ein Teil der unlöslichen Bestandteile entfernt wird. Ausflockungsmittel können zur Verbesserung der Trennung verwendet werden. Nach der teilweisen Entfernung
- 25 der unlöslichen Teile wird die Rohsalzpulpe üblicherweise mit einem Zusatzmittel (blinding agent) versetzt, um Reste der unlöslichen Teile zu inaktivieren, mit Reagentien konditioniert und der Schaumaufbereitung zur Gewinnung von Sylvinit von anderen Kalirohsalz-Komponenten unterworfen.
- 30 Wegen zahlreicher Vorteile hat das Verfahren einer flotativen Aufbereitung von Kalisalzgemischen natürlicher oder technischer Herkunft zu Zwischenprodukten oder Kalidüngemitteln mittels Fettaminsammlern weite Verbreitung gefunden. Durch den Zusatz des Fettamins bzw. seiner Salze zur Flotationstrübe wird die

Wertmineralkomponente hydrophobiert und damit befähigt, in angereicherter Form im Konzentrat ausgetragen und gewonnen zu werden. Naturgemäß haben die chemische Konstitution des Sammlers, seine Aufbereitung und die Bedingungen seiner Dosierung den größten Einfluss auf seine Adsorption und damit auf seine Wirkung. In der Regel werden primäre Fettamine eingesetzt. In Mischungen mit diesen Aminen finden kurzkettige Alkylamine, wie sie z.B. im Kokosamin vorhanden sind, Verwendung.

DD-B-154 960 offenbart ein Fettamin für die Flotation von Kalisalzen, welches aus natürlichen oder synthetischen Ausgangssubstanzen hergestellte, nahezu gesättigte Alkylamine im Verhältnis der Kettenlängenanteile $C_{16} : C_{18} : C_{20} : C_{22}$ wie 10 bis 25 : 55 bis 70 : 4 bis 10 : 5 bis 20, vorzugsweise 15 : 65 : 5 : 10 aufweist, und einen Anteil von mindestens 92 % Primäraminen enthält.

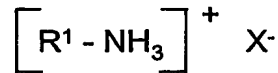
US- 4 045 335 offenbart ein Verfahren zur Flotation von Langbeinit und Kieserit, in welchem ein Hilfsmittel zur Anwendung kommt, das neben einem Fettamin, vorzugsweise Talgfettamin, noch Ölsäure oder Decandisäure enthält.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es gewesen, ein Flotationshilfsmittel bereitzustellen, welches das KCl-Ausbringen in der Sylvinitflotation verbessert, ohne die Konzentratqualität zu vermindern.

Überraschenderweise wurde gefunden, dass eine Mischung aus einem primären Alkylaminsalz und einer verzweigten Fettsäure im Vergleich zu den herkömmlichen Sammlern das Flotationsausbringen signifikant verbessert. Der KCl-Gehalt des damit gewonnenen Konzentrats wird durch die höhere Aktivität des neuen Sammlers nicht vermindert.

Gegenstand der Erfindung ist somit die Verwendung einer Mischung aus

A) mindestens einer Verbindung der Formel



worin R^1 für einen C_8 - bis C_{22} -Alkylrest und X^- für ein Anion steht, und

B) einer verzweigten Fettsäure mit einer Kettenlänge von 8 bis 22 C-Atomen

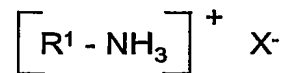
5 als Sammler in der Sylvinitflotation.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Flotation von Sylvinit, bei dem die oben beschriebene Zusammensetzung als Sammler der Flotationstrübe zugesetzt wird.

10

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist eine Zusammensetzung, wirksam als Flotationshilfsmittel, enthaltend

A) mindestens eine Verbindung der Formel



15

worin R^1 für einen C_8 - bis C_{22} -Alkylrest und X^- für ein Anion steht, und

B) eine verzweigte Fettsäure mit einer Kettenlänge von 8 bis 22 C-Atomen.

20

Bestandteil A der erfindungsgemäßen Zusammensetzung umfasst vorzugsweise einen Rest R^1 mit einer Kettenlänge von 12 bis 20, insbesondere 16 bis 20, speziell 18 Kohlenstoffatomen. X kann ein beliebiges Anion sein, steht aber vorzugsweise für ein Chlorid-, Formiat- oder Acetatanion. Ein besonders bevorzugter Bestandteil A ist Stearylaminacetat.

25

Bestandteil B der erfindungsgemäßen Zusammensetzung ist vorzugsweise eine verzweigte Carbonsäure mit 14 bis 22 Kohlenstoffatomen, insbesondere Isostearinsäure. Das bevorzugte Mischungsverhältnis von A : B beträgt 90:10 bis 10:90, insbesondere 75:25 bis 25:75. In einer weiteren Ausführungsform addieren sich die Bestandteile A und B zu 100 Gew.-%

30

Zur vereinfachten Handhabung der erfindungsgemäßen Zusammensetzung kann

diese mit Lösemitteln formuliert werden. Geeignete Lösemittel sind Glykole, insbesondere Butylpolyglykol, die Rückstände aus der Oxoalkoholsynthese sowie ggf. Wasser als Nebenbestandteil.

- 5 Rückstände aus der Oxoalkoholsynthese haben beispielsweise die folgende Zusammensetzung:

Bestandteil	Konzentrationsbereich (Gew.-%)
Di-2-ethylhexylether	10 - 25
10 2-Ethylhexylsäure-2-ethylhexylester	10 - 25
C ₁₆ -Lactone	4 - 20
2-Ethylhexylbutyrat	3 - 10
2-Ethylhexandiol(1,3)-mono-n-butytrat	5 - 15
2-Ethylhexanol	4 - 10
15 C ₄ - bis C ₈ -Acetale	2 - 10
2-Ethylhexandiol-(1,3)	2 - 5
Ether und Ester \geq C ₂₀	0 - 20

- 20 In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung werden die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen in Mischung mit quartären Ammoniumsalzen verwendet. Solche Salze haben die Formel $[NR^2R^3R^4R^5]^+X^-$, worin R², R³, R⁴ und R⁵ für Alkylreste mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen stehen. Vorzugsweise ist einer der Reste R² bis R⁵ ein kurzkettiger Rest, beispielsweise Methyl oder Ethyl, und die anderen Reste sind langkettige Reste mit 8 bis 18 Kohlenstoffatomen. Es können
- 25 auch 2 kurzkettige mit 2 langkettigen Resten kombiniert werden. Geeignete Anionen X sind Chlorid und Sulfat.

- In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung werden die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen in Mischung mit Etherpropylenaminen der Formel
- 30 R⁶-O-(CH₂)₃-NH₂ und/oder Etherpropylendiaminen der Formel R⁶-O-(CH₂)₃-NH-(CH₂)₃-NH₂ verwendet. R⁶ steht hier für eine Alkylgruppe mit 8 bis 18 Kohlenstoffatomen. Es ist ferner möglich, die Etherpropylen-(di)amine in Form ihrer Salze, insbesondere Chloride, Acetate oder Formiate, zu verwenden.

Die erfindungsgemäße Zusammensetzung wird zur Verwendung als Flotationshilfsmittel in Mengen von vorzugsweise 10 bis 500, insbesondere 20 bis 200 g/t eingesetzt.

5 Beispiele

Im folgenden wurde die Wirksamkeit des erfindungsgemäßen Flotationshilfsmittels bestimmt. Bestandteil A war Stearylaminacetat, Bestandteil B war Isostearinsäure. Die eingesetzte Menge betrug 40 g/t (t.q.). Das Mischungsverhältnis A:B betrug 1:1.

10

Das Rohsalz wurde gemahlen und in einer gesättigten Salzlösung suspendiert. Nach Zugabe des Sammlers wurde Luft durch die Suspension gepreßt. Das Salz, das durch den Sammler hydrophobiert wird, schwimmt dadurch auf der Oberfläche der Suspension auf, und wird dort abgeschöpft. Es wurde der Kaliumgehalt des so erhaltenen Konzentrats bestimmt, sowie dessen Verhältnis zur Gesamtmenge an vorhandenem Kalium (Ausbringen).

15

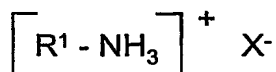
Folgende Resultate wurden erhalten:

20 Tabelle 1

Nr.	Sammler	K ₂ O im Konzentrat %	K ₂ O-Ausbringen %	K ₂ O-Aufgabe %
1 (V)	Stearylamin	48,2	77,1	9,78
2 (V)	Stearylaminacetat + (C ₈) ₃ C-COOH	47,2	61,7	9,78
3 (V)	Stearylaminacetat + Laurinsäure	49,1	72,8	9,78
4	Stearylaminacetat + Isostearinsäure	50,8	82,0	9,78
5 (V)	Stearylaminacetat + Stearinsäure	50,1	48,6	9,78

Patentansprüche:

1. Verwendung einer Mischung aus
A) mindestens einer Verbindung der Formel



- 5 worin R^1 für einen C_8 - bis C_{22} -Alkylrest und X^- für ein Anion steht, und
B) einer verzweigten Fettsäure mit einer Kettenlänge von 8 bis 22 C-Atomen
als Sammler in der Sylvinitflotation.

- 10 2. Verwendung gemäß Anspruch 1, worin R^1 eine Kettenlänge von 12 bis 20
Kohlenstoffatomen aufweist.

3. Verwendung gemäß Anspruch 1 und/oder 2, worin X für ein Chlorid-,
Formiat- oder Acetatanion steht.

15

4. Verwendung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, worin
Bestandteil A Stearylaminacetat ist.

5. Verwendung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, worin
20 Bestandteil B eine verzweigte Carbonsäure mit 14 bis 22 Kohlenstoffatomen ist.

6. Verwendung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, worin
Bestandteil B Isostearinsäure ist.

- 25 7. Verwendung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, worin
das Mischungsverhältnis von A : B 90:10 bis 10:90 beträgt.

8. Verwendung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, worin
zusätzlich Glykole, Rückstände aus der Oxoalkoholsynthese und/oder Wasser
30 enthalten ist.

9. Verwendung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8 in Mengen von 10 bis 500 g/t.
10. Zusammensetzung, wirksam als Flotationshilfsmittel, enthaltend
- 5 A) mindestens eine Verbindung der Formel
- $$\left[R^1 - NH_3 \right]^+ X^-$$
- worin R^1 für einen C_8 - bis C_{22} -Alkylrest und X^- für ein Anion steht, und
- B) eine verzweigte Fettsäure mit einer Kettenlänge von 8 bis 22 C-Atomen.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inter .pplication No
PC 03/03592

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 B03D1/01 B03D1/008

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 B03D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	GB 2 207 619 A (UNILEVER PLC) 8 February 1989 (1989-02-08)	10
A	page 3, paragraph 1	1
A	US 4 045 335 A (ADAMS BEN E ET AL) 30 August 1977 (1977-08-30) cited in the application the whole document	1
A	FR 962 964 A (POTASH COMPANY OF AMERICA) 28 June 1950 (1950-06-28) claims	1, 10

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

6 June 2003

Date of mailing of the international search report

16/06/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Van Belleghem, W

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 03/03592

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
GB 2207619	A	08-02-1989	NONE
US 4045335	A	30-08-1977	NONE
FR 962964	A	28-06-1950	NONE

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/03592

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 B03D1/01 B03D1/008

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 B03D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	GB 2 207 619 A (UNILEVER PLC) 8. Februar 1989 (1989-02-08)	10
A	Seite 3, Absatz 1	1
A	US 4 045 335 A (ADAMS BEN E ET AL) 30. August 1977 (1977-08-30) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument	1
A	FR 962 964 A (POTASH COMPANY OF AMERICA) 28. Juni 1950 (1950-06-28) Ansprüche	1, 10



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

6. Juni 2003

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

16/06/2003

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Van Belleghem, W

INTERNATIONALE RECHERCHENBERICHT

Internat. Patentzeichen
PCT/JP 03/03592

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
GB 2207619	A	08-02-1989	KEINE	
US 4045335	A	30-08-1977	KEINE	
FR 962964	A	28-06-1950	KEINE	